

Гафуров Марат Ревгерович

**ЭПР ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ Er^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} И
СОБСТВЕННЫХ МАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
($6 \leq x \leq 7$).**

(01.04.07. – физика конденсированного состояния)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
профессор ТЕПЛОВ М.А.,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
КУРКИН И.Н.

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,
профессор ЕРЕМИН М.В.

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук,
профессор УСАЧЕВ А.Е. (КГЭУ)
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ТАЛАНОВ Ю.И.
(КФТИ им. Е.К. Завойского КНЦ РАН)

Ведущая организация

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
(г. С.-Петербург)

Защита состоится «24» апреля 2003 г. в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.081.15 физического факультета в Казан-
ском государственном университете: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачев-
ского Казанского государственного университета

Автореферат разослан «15» января 2003 г

Ученый секретарь

Диссертационного совета,
проф.



Еремин М.В.

Актуальность темы. Теоретическое и экспериментальное изучение явления сверхпроводимости за годы, прошедшие после открытия Каммерлинг-Оннеса, привело к тому, что сверхпроводники из экзотического объекта превратились в практически используемые материалы. Сверхпроводящие материалы применяются для получения сильных магнитных полей, создаются мощные электрические генераторы, двигатели, токосъемники. Все большее значение приобретают сверхпроводники в области слаботочной и микро-электроники, где созданы приборы уникальной чувствительности основанные на эффекте Джозефсона, болометры, СВЧ-резонаторы с чрезвычайно большой добротностью и т.д. Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости в купратных оксидах привело к большому числу публикаций по их исследованиям различными методами.

Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спин-решеточной релаксации (СРР) уже давно известны как результативные методы изучения структуры твердых тел, примесных центров, характера и величины взаимодействий парамагнитных центров с колебаниями решетки и другими возбуждениями. Казанской научной школой накоплен богатый опыт по применению методов ЭПР и СРР для исследований твердых тел. Данная работа является естественным продолжением традиционных исследований лаборатории МРС КГУ.

Свойства купратов критически зависят от концентрации подвижных носителей заряда и поэтому важно проводить исследования на образцах с различным индексом допирования. Объектом наших исследований является соединение состава $YBa_2Cu_3O_x$, где $6 \leq x \leq 7$ – индекс допирования.

ЭПР – исследования собственных магнитных моментов в соединениях $YBa_2Cu_3O_x$ (1-2-3, Y-Ba-Cu-O, YBCO) к началу нашей работы были зачастую противоречивы. В особенности это касается спектров ЭПР с $g \neq 2$ (детальное обсуждение спектров ЭПР с $g \approx 2$ в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_x$ дано в работах Б.И.Кочелаева, И.А.Гарифуллина, П.Г.Баранова, Г.Б.Тейтельбаума, В.Е.Катаева /см., например, обзор [1]). ЭПР -

эксперименты на примесных центрах выполнены в основном на ионах Gd^{3+} [1, 2]; систематическое изучение соединений $YBa_2Cu_3O_x$ с примесями других редкоземельных (РЗ) элементов практически не проводилось.

Цель данной работы – получение информации о характере и величинах взаимодействий примесных редкоземельных элементов Er^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} и Nd^{3+} с электронной (дырочной) подсистемой, колебаниями решетки и другими возбуждениями, природе собственных магнитных центров, виде и параметрах распределения магнитного поля в соединении $YBa_2Cu_3O_x$ ($6 \leq x \leq 7$) в зависимости от значения кислородного индекса x и температуры методами ЭПР и спин-решеточной релаксации.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Выявление нестандартных температурных зависимостей параметров спектров ЭПР (g -фактора и ширины линии) примесных редкоземельных ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в ориентированных сильным магнитным полем поликристаллических образцах соединения $YBa_2Cu_3O_x$. Расчет эффективных значений g -факторов и величин зеемановского расщепления уровней энергии этих ионов в образцах с различным кислородным индексом.
2. Выявление процессов спин-решеточной релаксации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} .
3. Обнаружение аномалии в температурных зависимостях ширины линии ЭПР и скорости СРР ионов Yb^{3+} в области T_c .
4. Определение значений предельной частоты фононного спектра (температуры Дебая) соединения $YBaCuO$ из анализа СРР ионов Yb^{3+} .
5. Обнаружение и изучение зависимости параметров спектров ЭПР РЗ-ионов, находящихся непосредственно внутри исследуемого вещества, в ориентированных сверхпроводящих образцах от направления развертки внешнего магнитного поля.
6. Наблюдение и интерпретация спектров ЭПР примесных РЗ-ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} в порошках соединения $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.1}$.
7. Обнаружение ЭПР собственных дефектов в кристаллах магнитном

поле. Измерение аномальной температурной зависимости интенсивности этого сигнала. Выявление факта, что ЭПР с $g \sim 4$ и ЭПР с $g \approx 2$ относятся к разным типам естественно существующих парамагнитных центров, что указывает на то, что за ЭПР в «половинном» магнитном поле ответственны центры с целым спином с невырожденным основным состоянием.

Научная новизна.

1. Впервые детально изучены ЭПР и спин-решеточная релаксация примесных РЗ - ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в ориентированных сильным магнитным полем поликристаллических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода в широком интервале температур. Наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных параметров спектров ЭПР.
2. Показано, что основной причиной уширения линий ЭПР с увеличением температуры как в сверхпроводящих, так и несверхпроводящих образцах являются процессы спин-решеточной релаксации: процесс Орбаха-Аминова в случае иона Er^{3+} и рамановский процесс СРР для иона Yb^{3+} . Наблюдены аномалии ширины линии и скорости СРР ионов Yb^{3+} в области T_c , что объясняется различием фононного спектра в сверхпроводящей и несверхпроводящей фазах соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.
3. Из анализа СРР ионов Yb^{3+} определены значения предельной частоты фононного спектра (температуры Дебая) соединения YBaCuO .
4. Обнаружена и изучена зависимость параметров спектров ЭПР примесных ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в сверхпроводящих образцах от направления изменения внешнего магнитного поля. Полученные результаты трактуются как проявление пиннинга вихрей магнитного потока, обусловленного гранулярностью исследованных образцов. Показано, что ЭПР примесных РЗ-ионов может использоваться для изучения неоднородности распределения магнитного поля в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.
5. Впервые наблюдаются и интерпретированы спектры ЭПР примесных РЗ-

ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} в порошках соединений $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.1}$. Близкое значение g -фактора иона Nd^{3+} к значению 2 является возможной причиной отсутствия ЭПР примесных ионов Nd^{3+} в этих соединениях, т.е. сигнал ЭПР от Nd^{3+} маскируется под интенсивным сигналом на $g \approx 2$.

6. Наблюдалась слабоинтенсивная линия ЭПР в «половинных» магнитных полях ($g \sim 4$) в закаленных порошках $YBa_2Cu_3O_{6.35}$ и отожженном монокристалле $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ (область «спинового стекла» на фазовой диаграмме), приготовленных методом твердофазного синтеза. Из анализа и сравнения температурных и временных зависимостей спектров ЭПР сделан вывод, что ЭПР с $g \sim 4$ и ЭПР с $g \approx 2$ относятся к разным типам непримесных парамагнитных центров. Аномальные температурные зависимости интенсивности спектров показывают, что основные состояния центров с $g \sim 4$ синглетны, а энергии возбужденных состояний $M_S = \pm 1$ соответствуют 4 К для $X = 6.3$ и 8 - 11 К для $X = 6.35$. На основании проведенных экспериментов в качестве возможной модели обсуждаются цепочечные фрагменты меди переменной валентности.

Научная и практическая ценность работы состоит в возможности использования полученных экспериментальных результатов для дальнейшего развития теоретических представлений о сильно коррелированных электронных системах и природе высокотемпературной сверхпроводимости.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись и докладывались на IV International Workshop on Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors (MSU – HTSC IV). (Москва, 1995); II Республиканской научной конференции молодых ученых и специалистов. (Казань, 1996); 28-th Congress Ampere (Canterbury, UK, 1996); 7-th International Seminar on Ferroelastic Physics (ISFP-7) (Казань, 1997), Молодежной научной школе “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений” (Казань, 1997г и 1998г.); 31st Annual International Meeting: “ESR

Spectroscopy of Paramagnetic Species in Inorganic and Bio-Inorganic Systems” (Manchester, England, 1998); Specialized Colloque Ampere “EPR, NMR and NQR in Solid State Physics: Recent Trends” (Pisa, Italy, 1999); XXII International Conference on Low Temperature Physics LT-22. (Espoo and Helsinki, Finland, 1999); International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Stockholm, Sweden, 1999); Conference on “Major Trends in Superconductivity in the New Millenium” (Klosters, Switzerland, 2000); XXXII Всероссийском совещании по физике низких температур (Казань, 2000); Euro-Asian Symposium Trends in Magnetism (EASTMAG-2001) (Екатеринбург, 2001), конференции “Новые магнитные материалы микроэлектроники (НМММ-18)” (Москва, 2002), итоговых научных конференциях Казанского государственного университета, семинарах кафедры и лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники КГУ.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 7 статьях (в центральных и международных изданиях), 14 трудах и тезисах вышеупомянутых конференций. Список авторских публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 130 страниц машинописного текста, включая 34 рисунка.

Основное содержание диссертации.

Во введении обосновываются выбор темы, формулируется цель работы и задачи исследования, дано краткое описание содержания диссертации.

В первой главе приведены литературные сведения, позволяющие понять результаты проведенных экспериментов, а именно:

- структура соединения 1-2-3, основные свойства этого соединения и их зависимость от кислородного индекса;
- элементарные сведения по теории ЭПР и спин-решеточной релаксации в кристаллах и металлических образцах;

– обзор литературы, по исследованиям соединений $Y-Ba-Cu-O$ и родственных купратных соединений методом ЭПР.

Во второй главе дано описание экспериментальной части работы.

Исследованные образцы $YBa_2Cu_3O_x$ с примесями и без примесей РЗ-ионов были приготовлены методами твердофазного синтеза и sol-gel методом в ростовых КГУ и Института имени П. Шерера (Виллиген, Швейцария). Таким образом, исследовались серии образцов $YBaCuO$ с различным содержанием кислорода, различающиеся методикой их приготовления.

Исходные поликристаллические образцы $YBaCuO$ размельчались в порошок монокристаллитов, полученный порошок смешивался либо с парафином, либо с эпоксидной смолой, затем помещался в достаточно сильное магнитное поле (≥ 15 кЭ). В магнитном поле кристаллиты $YBaCuO$ ориентировались осями c вдоль направления S приложенного магнитного поля и затем осуществлялось затверждение парафина (или смолы). Таким образом, исследования велись как на поликристаллических образцах, так и на образцах, представляющими из себя "квазимонокристаллы", образованные монокристаллитами, сориентированными осями c преимущественно параллельно друг другу.

Подавляющее большинство измерений проводилось на спектрометре-релаксометре X-диапазона ИРЭС-1003, который был сопряжен автором настоящей работы с компьютером типа IBM PC, что позволяет осуществлять управление и контроль над рабочими параметрами экспериментальной установки, накопление, первичную математическую обработку спектров ЭПР и кривых восстановления намагниченности (сглаживание шумов; измерение параметров спектра ЭПР - амплитуды сигнала, ширины линии, g-фактора; интегрирование, фрагментирование спектра, определение методом наименьших квадратов времени $SPR T_1$) и делает возможным использование современных аппаратных и программных средств для дальнейшей обработки информации.

На этой установке в диапазоне температур 4 - 300 К были детально изучены температурные зависимости спектров ЭПР Yb^{3+} и Er^{3+} в перпендикулярной и параллельной ориентации внешнего магнитного поля в образцах с различным содержанием кислорода – как сверх-, так и несверхпроводников. Спектры этих ионов могут быть описаны эффективным спином $S = 1/2$ и располагаются на $g > 3$ (т.е. не подавляются интенсивным сигналом на $g \approx 2$, который наблюдался во всех исследованных образцах, см. рис.1). Основными параметрами, извлекаемыми из данных ЭПР, являлись положение (H_R или g -фактор) и ширина линии ΔH_{pp} .

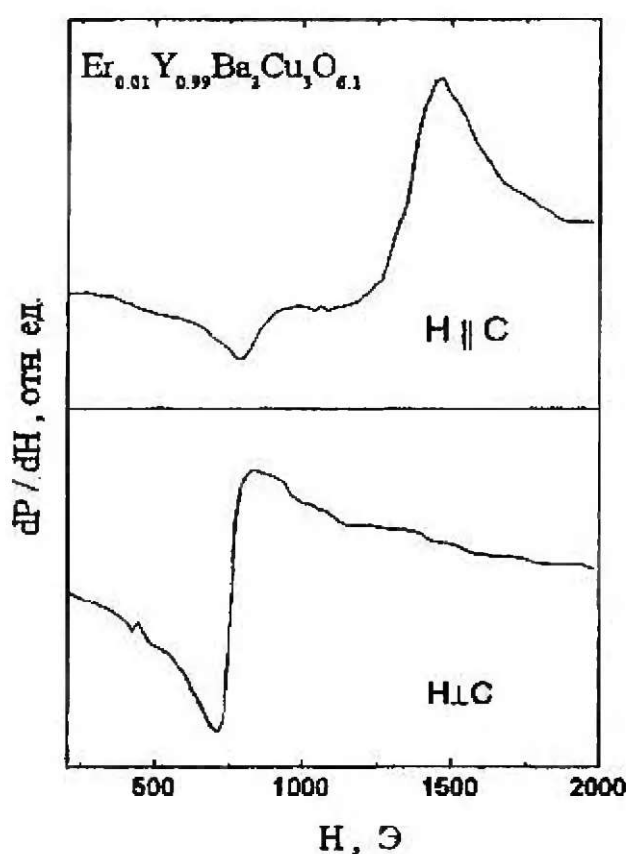


Рис.1. Спектры ЭПР ионов Er^{3+} в соединении $\text{Y}_{0.99}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ при температуре 4.2 К для параллельной (сверху) и перпендикулярной (снизу) ориентаций внешнего магнитного поля.

С увеличением температуры и уменьшением кислородного индекса X наблюдается уменьшение анизотропии параллельной и перпендикулярной составляющих g -факторов (см. рис.2) для этих ионов. Уменьшение анизотропии g -факторов с уменьшением кислородного индекса X объясняется известной зависимостью параметров решетки кристалла YBCO [3] а, следовательно, и параметров кристаллического поля от содержания кислорода в соединении 1-2-3. С использованием параметров кристаллического поля работы [4] для соединений $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_X$ с различным X , полученных из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, были рассчитаны зна-

чения g -факторов ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , которые оказались в очень хорошем согласии с экспериментом (часть результатов для ионов Yb^{3+} представлена в таблице 1).

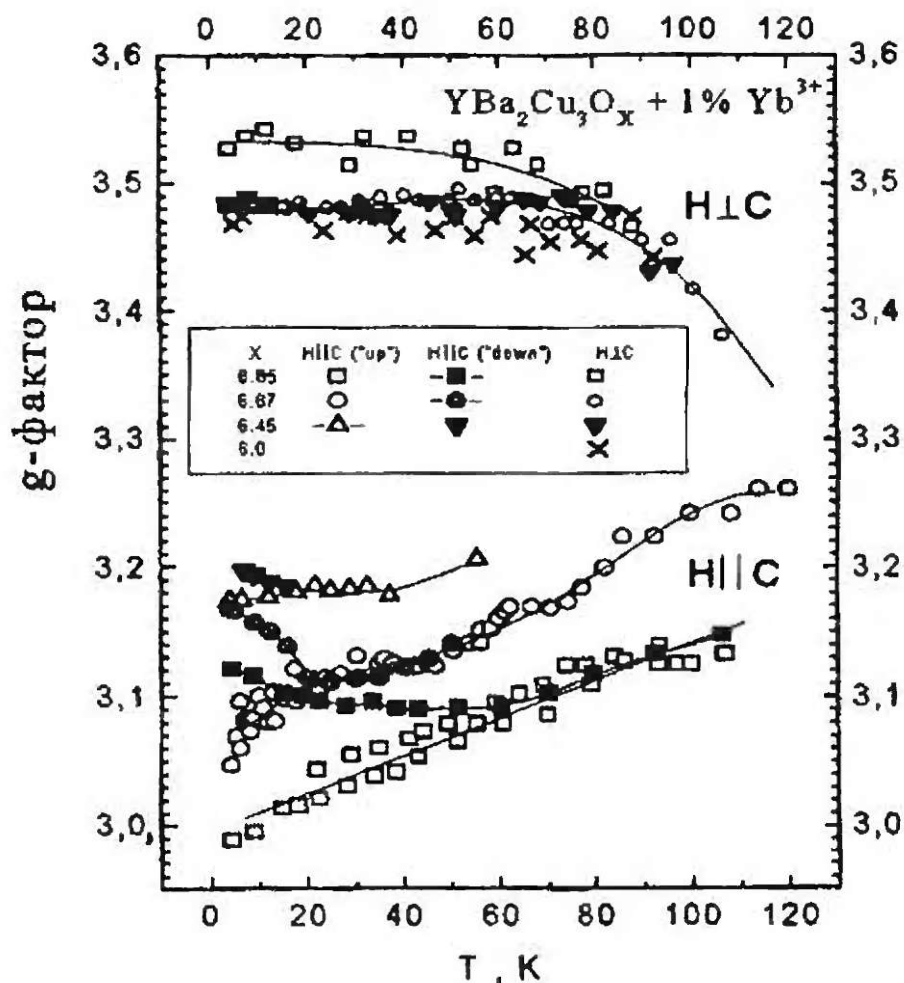


Рис. 2. Температурные зависимости g -факторов примесных ионов Yb^{3+} в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным кислородным индексом в зависимости от ориентации и направления развертки внешнего магнитного поля («up» и «down»). Соединяющие линии проведены для удобства зрительного восприятия.

Уменьшение анизотропии с увеличением температуры, в данной работе связывается с температурной зависимостью параметров кристаллической решетки матрицы YBaCuO . В работе [3] приведены значения параметров кристаллической решетки для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.40}$ при различных температурах. С увеличением температуры происходит увеличение параметров a , b , c решетки, причем параметр c изменяется более значительно, чем a и b (особенно это заметно в температурном диапазоне 8-120K). Оценка влияния увеличения характеристического расстояния R_0 от парамагнитного иона до ближайших лигандных ионов на 0,5% в рамках модели суперпозиции [5, 6] на параметры кристаллического поля и, следовательно, на изменение значения g -факторов примесных РЗ-ионов приводит к хорошему качественному согласию с экспериментом. Расчеты для ионов Yb^{3+} , например, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения g -факторов ионов Yb^{3+} в $\text{Y}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Для образца с $X = 6.85$ при $T = 30 \text{ K}$ ввиду зависимости от направления развертки внешнего магнитного поля приведены средние значения g_{\parallel} соответствующие $H_R = H_R^{\text{down}} + \frac{(H_R^{\text{up}} - H_R^{\text{down}})}{2}$

	T = 30 K		T = 100 K	
	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{\perp}
X=6.85, эксперимент	3.07	3.52	3.12	3.44
X=6.91, расчет	3.107	3.556	3.167	3.511
X=6.1, эксперимент	≈ 3.2	3.48	≈ 3.2	≈ 3.45
X=6.09, расчет	3.288	3.496	3.299	3.490

Как оказалось, значения g -факторов зависят не только от температуры и кислородного индекса, но (в сверхпроводящих образцах) и от направления изменения (развертки): в сторону увеличения («up») или в сторону уменьшения («down») внешнего магнитного поля (рис.1). Ранее подобного рода явления наблюдались и изучались при ЭПР декорировании ВТСП образцов, т.е. на поверхности исследуемых веществ (см. например, [7]) и обусловлены неоднородностью распределения магнитного поля в толще и на поверхности сверхпроводников. В данной работе наблюдаются гистерезисные ЭПР эффекты в ВТСП на РЗ - зонде непосредственно «внутри» образца. Эффект наблюдается в параллельной ориентации внешнего магнитного поля на образцах с большим значением X . В настоящей работе предполагается, что зависимость резонансного магнитного поля от температуры и направления развертки внешнего магнитного поля является свидетельством наличия захвата (пиннинга) магнитного потока на неоднородностях сверхпроводника: границах сверхпроводящих гранул. Проведен численный анализ в рамках модели Бина [8].

Исследования температурных зависимостей *ширин линий* ЭПР ионов Er^{3+} и Yb^{3+} позволяют выделить два характерных температурных диапазона (рис. 3):

- $T < T_{\text{min}}$, где ширина линий в СП-образцах увеличивается с уменьшением температуры и зависит от направления развертки внешнего магнитного поля;
- $T > T_{\text{min}}$, где линии ЭПР во всех исследованных образцах в обеих ори-

ентациях резко уширяются по закону, отличному от линейного.

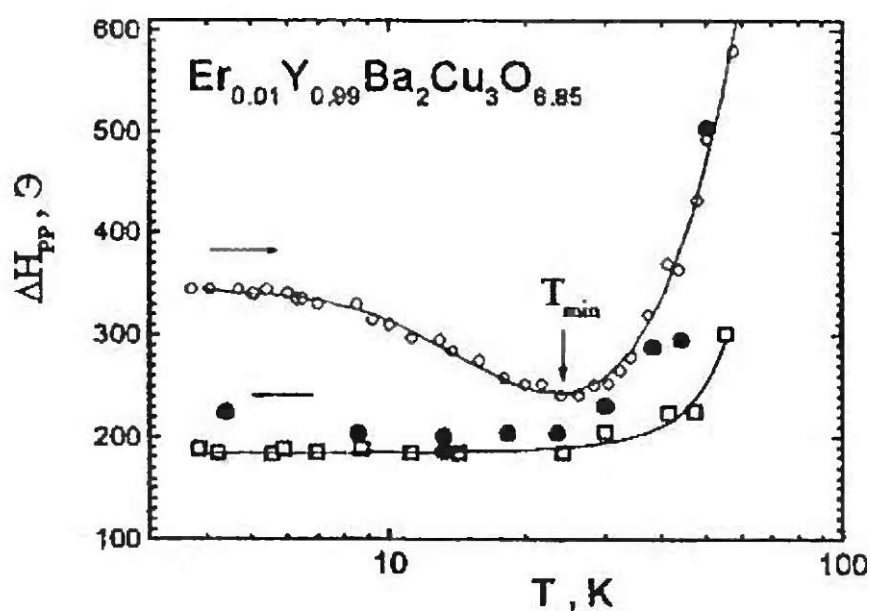


Рис.3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР иона Er^{3+} в образце $\text{Er}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ в перпендикулярной (открытые квадратики), и параллельной (при прямой – открытые кружки- и обратной – закрашенные кружки - развертках внешнего магнитного поля) ориентациях.

Значения ΔH_{pp}^{\min} не обнаруживают какой-либо корреляции со значением кислородного индекса X . Для разделения однородной и неоднородной причин уширения линии необходимо проведение дополнительных ЭПР исследований на различных частотах.

В работе анализируются возможные причины гистерезисных явлений и зависимости $\Delta H_{pp}(T)$ при $T < T_{\min}$, а именно: влияние неоднородности магнитного поля, обусловленной сверхпроводящими свойствами изученных соединений, неоднородностью образцов, вихревой решеткой; существование флуктуирующих локальных магнитных полей [9, 10]. Делается вывод, что основной причиной гистерезисных явлений и уширения линии с уменьшением температуры являются эффекты пиннинга на неоднородностях исследованных образцов. Вместе с тем необходимо отметить, что данный вопрос требует более глубокого теоретического осмысления и проведения серии дополнительных исследований на образцах с различными (калиброванными) размерами порошинок не только методом ЭПР на разных частотах, но и другими методами.

Анализ температурных зависимостей при $T > T_{\min}$ показывает, что уширение линий ЭПР с увеличением температуры обусловлено *только*

процессами спин-решеточной релаксации (СРР): процессом Орбаха-Аминова для ионов Er^{3+} и рамановскими процессами СРР в случае ионов Yb^{3+} (рис.4). Различие процессов СРР помогает понять природу обнаруженной аномалии в ширине линии и скорости СРР ионов Yb^{3+} - различие фононного спектра в СП-образцах для сверхпроводящего и несверхпроводящего состояний [11].

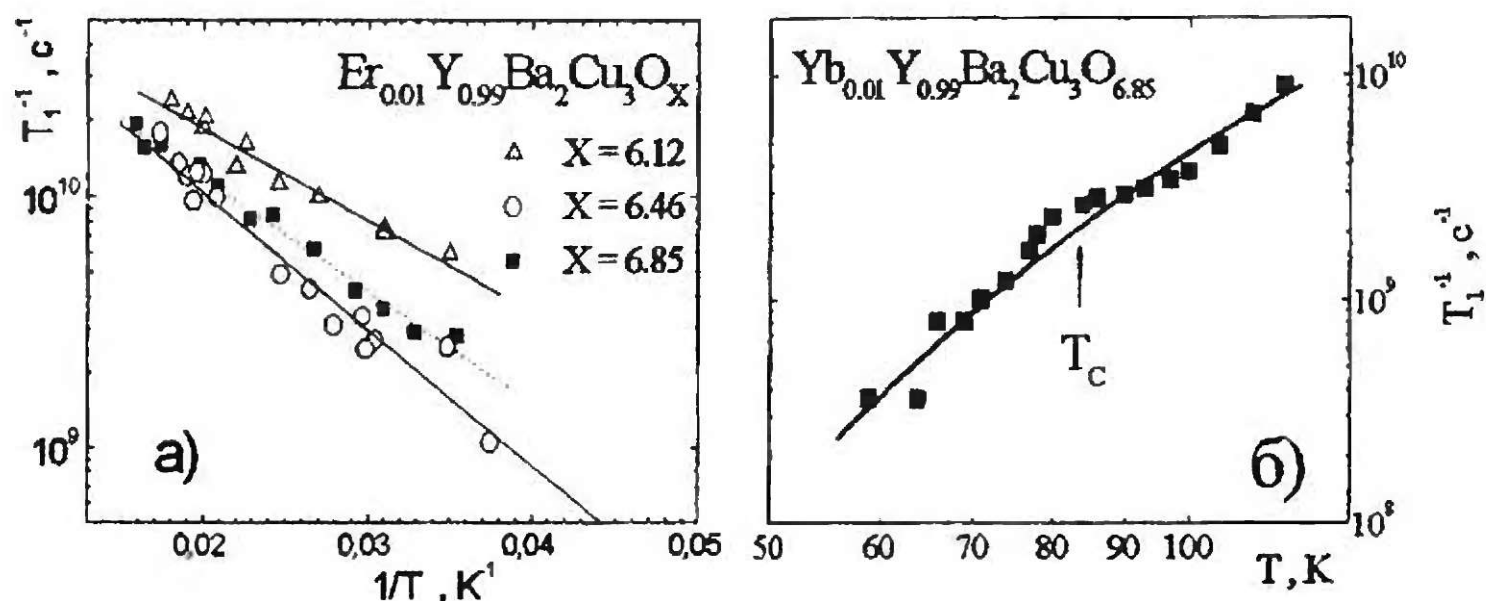


Рис.4. Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации ионов Er^{3+} , Yb^{3+} и их описание процессами Орбаха-Аминова (а) и рамановскими (б) процессами СРР.

Из анализа температурной зависимости скорости СРР ионов Yb^{3+} были получены значения предельной частоты фононного спектра ω_b (температуры Дебая Θ_D), которые хорошо согласуются с литературными данными.

Впервые наблюдался ЭПР ионов Dy^{3+} в соединениях $\text{Dy}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6.0$ и 6.1 . ЭПР наблюдался как на основном, так и на возбужденном дублетах иона Dy^{3+} . Проведенные расчеты штарк-структуры и g -факторов нижнего и первого возбужденного дублетов находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Также впервые наблюдался ЭПР ионов Tb^{3+} в соединениях $\text{Tb}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$. Интерес к этому иону вызван тем, что он один из немногих РЗ-ионов (наряду с Ce и Pr), которые подавляют сверхпроводимость в изучаемых соединениях. Одной из возможных дискутируемых причин является то, что ион тербия в этом соединении находится в состоя-

нии Tb^{4+} . Проведенные исследования показывают, что спектр ЭПР несомненно обязан иону Tb^{3+} , и не наблюдается каких-либо линий, которые можно было бы приписать ионам Tb^{4+} . Из анализа спектра ЭПР и проведенных расчетов определены значения g -фактора ($g_{\parallel}=17.8$), константы сверхтонкой структуры ($A = 6.47$ ГГц) и расстояние между нижними синглетными уровнями иона Tb^{3+} , а именно $\Delta = 0.23$ см⁻¹.

Исследования соединения $Nd_{0.01}Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_6$ с целью обнаружить ЭПР от ионов Nd^{3+} не увенчались успехом. В образцах наблюдался только очень интенсивный сигнал в области $g \approx 2$; других линий ЭПР обнаружено не было. Близость рассчитанных значений g -факторов для Nd^{3+} к $g \approx 2.0 - 2.2$ позволяет сделать допущение, что ЭПР Nd^{3+} маскируется интенсивным сигналом с $g \approx 2$.

Третья глава посвящена исследованию ЭПР сигнала в «половинном» магнитном поле (с $g \sim 4$). Авторы многих работ обнаруживали этот сигнал в $YBaCuO$ и родственных соединениях, однако практически не обращали на него никакого внимания, иногда приписывая его примесным ионам Fe^{3+} и Ni^{3+} . Детальных исследований данного типа парамагнитных центров не проводилось.

С целью идентификации сигнала в «половинном» магнитном поле были детально изучены как порошки (ориентированные и неориентированные), так и монокристаллические образцы соединения $YBaCuO$ как с примесью так и без примеси РЗ-ионов с различным содержанием кислорода, приготовленные по разным технологиям в диапазоне температур 4 - 300 К.

Сигнал в «половинных» магнитных полях наблюдался только в порошках и монокристалле соединения $YBa_2Cu_3O_x$, со значениями $X = 6.3$ и 6.35 , приготовленных отжигом и закалкой образцов, полученных методом твердофазного синтеза. Такое значение X соответствует неоднородному распределению кислорода у границы перехода из тетрагональной фазы в ромбическую (что соответствует области спинового стекла на фазовой диаграмме).

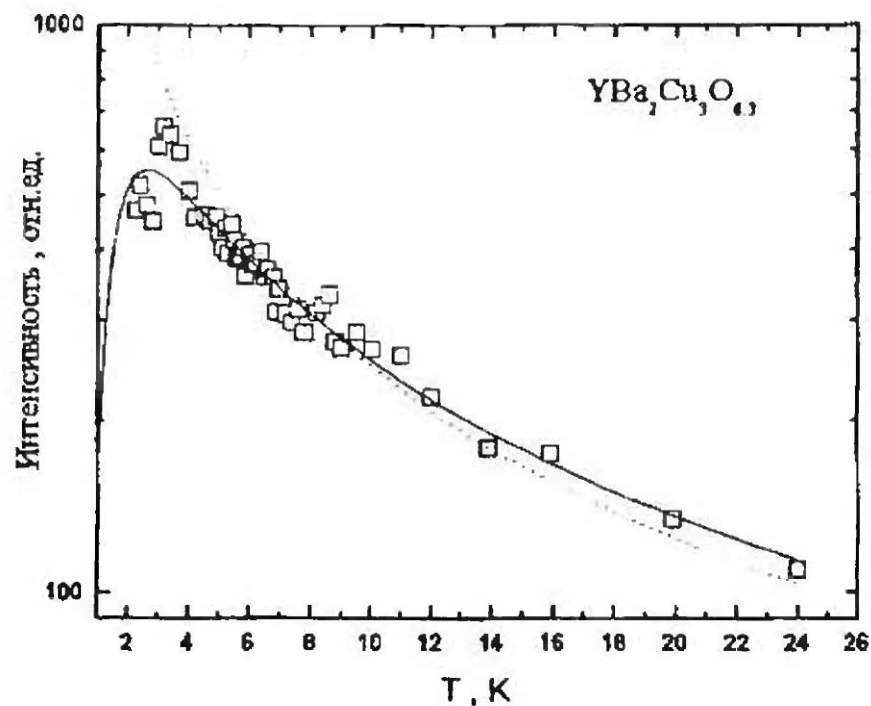


Рис.5. Температурная зависимость относительной интенсивности сигнала в «половинном» магнитном поле в монокристаллическом образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. Сплошная линия проведена по формуле (1) с параметром $\Delta = 4.2$ К. Штриховая линия соответствует закону Кюри.

Суммируя экспериментальные факты, можно сделать следующие выводы:

- ✓ в закаленных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6.3 - 6.35$, полученных методом твердофазного синтеза, наблюдался ЭПР в «половинном» магнитном поле; в образцах с другим содержанием кислорода и образцах, полученных золь-гель методом при любом содержании кислорода сигнал в «половинном» поле не наблюдался;
- ✓ Из анализа температурных и временных зависимостей спектров ЭПР сделан вывод, что ЭПР с $g \approx 2$ и $g \sim 4$ относятся к различным типам парамагнитных центров;
- ✓ ЭПР с $g \sim 4$ имеет аномальную зависимость интенсивности от температуры, которую можно описать «запрещенными» переходами с $\Delta M_S = \pm 1$ на компонентах возбужденного триплета, отстоящего от основного состояния на величину $\Delta \sim 3-11$ К по формуле:

$$I = \text{const} \frac{\exp(-g\beta H / kT) - \exp(g\beta H / kT)}{1 + \exp(-g\beta H / kT) + \exp(g\beta H / kT) + \exp(\Delta / kT)} \quad (1)$$

Наиболее вероятной моделью исследованных парамагнитных центров, являются *цепочечные фрагменты ионов меди переменной валентности* [12]. Описана структура уровней энергии трехзвенных цепей, рассчи-

танная Р.М.Ереминой.

В заключении формулируются основные выводы настоящей работы. Они таковы:

1. Показано, что основной причиной уширения линий ЭПР с увеличением температуры в сверхпроводящих и несверхпроводящих образцах соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6 < x < 7$) являются процессы спин-решеточной релаксации (СРР): процесс Орбаха-Аминова в случае иона Er^{3+} и рамановский процесс СРР для иона Yb^{3+} . Из анализа СРР ионов Yb^{3+} определены значения предельной частоты фононного спектра (температуры Дебая) соединения YBaCuO . Аномалии скорости СРР ионов Yb^{3+} в области T_c могут быть объяснены различием фононного спектра соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние.
2. Обнаружена зависимость параметров спектров ЭПР примесных РЗ-ионов от направления развертки внешнего магнитного поля, что трактуется как проявление пиннинга вихрей магнитного потока, обусловленного гранулярностью исследованных образцов. Показано, что ЭПР примесных РЗ - ионов может использоваться для изучения неоднородности распределения магнитного поля в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.
3. Впервые наблюдаены и интерпретированы спектры ЭПР примесных РЗ-ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} в неориентированных порошках соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$. Предположено, что близость рассчитанных значений компонент g-фактора иона Nd^{3+} к значению 2 не позволяет выделить сигнал ЭПР от Nd^{3+} в исследованных соединениях из интенсивного спектра на $g \approx 2$.
4. Обнаружена слабоинтенсивная линия ЭПР в «половинных» магнитных полях ($g \sim 4$) в отоженных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ (область «спинового стекла» на фазовой диаграмме), приготовленных методом твердофазного синтеза. Из анализа и сравнения температурных и временных зависимостей спектров ЭПР сделан вывод, что ЭПР с $g \sim 4$ и

ЭПР с $g \approx 2$ относятся к разным типам непримесных парамагнитных центров. Аномальные температурные зависимости интенсивности спектров показывают, что основные состояния центров с $g \sim 4$ невырождены, а энергии возбужденных состояний $M_S = \pm 1$ соответствуют ≈ 4 К для $X = 6.3$ и $8 - 11$ К для $X = 6.35$.

Автор глубоко признателен Михаилу Александровичу Теплому за предложенную тему диссертации и научное руководство во время срока аспирантуры.

Список авторской литературы (в хронологическом порядке).

1. I.N.Kurkin, M.R.Gafurov, V.V.Izotov, S.P.Kurzin, I.Kh.Salikhov. "EPR study in the critical state in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ doped by the rare-earth ions"/ Abstracts IV International Workshop on Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors (MSU – HTSC IV). (Moscow, October 7-12, 1995). P.14.
2. М.Р.Гафуров, И.Н.Куркин. "Спин-решеточная релаксация ионов иттербия в высокотемпературных сверхпроводниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ". Тезисы докладов II Республиканской научной конференции молодых ученых и специалистов. (Казань, 28июня 1996), с.67.
3. I.N.Kurkin, M.R.Gafurov, S.P.Kurzin, I.Kh.Salikhov. "EPR study of the critical state in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ doped by the rare-earth ions"/ Extended Abstracts 28-th Congress Ampere (Canterbury, UK, Sept. 1-6, 1996), p.557-558.
4. M.R.Gafurov, N.Kurkin, S.P.Kurzin, I.Kh.Salikhov "Debye temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ compounds as follows from Yb^{3+} spin-lattice relaxation measurments"/ Abstracts 7-th International Seminar on Ferroelastic Physics (ISFP-7) (Kazan, June 24-27, 1997). P.08-4.
5. М.Р.Гафуров, И.Н.Куркин, С.П.Курзин, В.А.Иваньшин, Х.Келлер, Г.Беттгер, М.Гутманн. "Спин-решеточная релаксация ионов Er^{3+} в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ". Тезисы Молодежной научной школы "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений" ("Магнитный резонанс в твердых телах", Казань, 20-22 ноября 1997г.). Д7. с.21.
6. V.A.Ivanshin, M.R.Gafurov, I.N.Kurkin, S.P.Kurzin, H.Keller, A.Shengelaya, M.Gutmann, G.Boettger. "Electron Spin-Lattice Relaxation of Er^{3+} - ions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ". Abstr. 31st Annual International Meeting: "ESR Spectroscopy of Paramagnetic Species in Inorganic and Bio-Inorganic Systems" (Manchester, England, 29 March - 2 April 1998).
7. V.A.Ivanshin, M.R.Gafurov, I.N.Kurkin, S.P.Kurzin, H.Keller, A.Shengelaya, M.Gutmann. "Electron Spin-Lattice Relaxation of Er^{3+} - Ions in $\text{Y}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ". Physica C, 307, N1-2 (1998), 61-66.
8. М.Р.Гафуров, В.А.Иваньшин, И.Н.Куркин, М.П.Родионова, Х.Келлер,

- М.Гутманн. “ЭПР ионов Dy^{3+} в соединениях $\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”. Тезисы Молодежной научной школы “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений” (“Магнитный резонанс в твердых телах”, Казань, 3-6 ноября 1998г.). Д2. с.22-23.
9. M.Eremin, R.Eremina, M.Gafurov, V.Ivanshin, I.Kurkin, S.P.Kurzin, H.Keller, M.Gutmann. . “Towards the nature of the EPR signal with $g=4.2$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ”. Abstracts of Specialized Colloque Ampere “EPR, NMR and NQR in Solid State Physics: Recent Trends” (Pisa, Italy, June 14-18, 1999). p.138, P.38
 10. R.M.Eremina, M.V.Eremin, M.R.Gafurov, V.A.Ivanshin, I.N.Kurkin, S.P.Kurzin, H.Keller, M.Gutmann. “EPR of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Paramagnetic centre model with $g \sim 4.2$ ”. Abstracts XXII International Conference on Low Temperature Physics (LT-22). (August 4-11, 1999, Espoo and Helsinki, Finland). p.202, 6P3.
 11. V.A.Ivanshin, M.R.Gafurov, I.N.Kurkin, S.P.Kurzin, I.Kh.Salikhov, H.Keller, M.Gutmann. “Critical-temperature / Debye-temperature correlation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”. Abst. International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors. (July 28 - Aug.2, 1999, Stockholm, Sweden). p. 56, TP89.
 12. М.В.Еремин, Р.М.Еремина, М.Р.Гафуров, В.А.Иваньшин, И.Н.Куркин, С.П.Курзин, Х.Келлер, М.Гутманн. “Электронный парамагнитный резонанс с $g_{\text{эф}} \sim 4.2$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$. Модель цепочечных медно-кислородных фрагментов”. ЖЭТФ, 117, N2 (2000), 411-419.
 13. M.R.Gafurov, V.A.Ivanshin, I.N.Kurkin, M.P. Rodionova, H.Keller, M.Gutmann, U.Staub. “EPR of Tb^{3+} - Ions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ”. Abstr. Conference on “Major Trends in Superconductivity in the New Millenium” (31.03 - 06.04. 2000, Klosters, Switzerland).
 14. Аминов Л.К., Гафуров М.Р., Изотов В.В., Куркин И.Н., Курзин С.П. “Спин-решеточная релаксация ионов Yb^{3+} в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при температурах вблизи T_c ”. Тезисы XXXII Всероссийского совещания по физике низких температур (3-6 окт. 2000г., Казань). С.135-136, Scp 47.
 15. Eremina R., Eremin M., Gafurov M., Ivanshin V., Kurkin I., Kurzin S., Keller H., Gutmann M. “EPR of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$: models of paramagnetic centers with $g \sim 4.2$ ”. Physica B, v.284-288 (2000), p. 917-918.
 16. Gafurov M., Ivanshin V., Kurkin I., Rodionova M.P., H.Keller, M.Gutmann, U.Staub. “Electron Paramagnetic Resonance of Tb^{3+} Ions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ”. J. Supercond. vol. 13, N.6 (2000) p.895-897.
 17. Aminov L.K., Ivanshin V.A., Kurkin I.N., Gafurov M.R., Salikhov I.Kh., Keller H., Gutmann M. “Debye temperature in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ as measured from the electron spin-lattice relaxation of doped Yb^{3+} ions.” Physica C, v.349, N 1-2 (2001), 30-34.
 18. Ivanshin V., Gafurov M., Kurkin I., Rodionova M., Keller H. “EPR of rare-earth ions in the underdoped YBaCuO - compound”. Abstr. Euro-Asian

Symposium Trends in Magnetism (EASTMAG-2001) (Febr.27 – March 2. 2001, Ekaterinburg, Russia).

19. V.A.Ivanshin, M.R.Gafurov, I.N.Kurkin, M.P.Rodionova, H.Keller. "EPR of rare-earth ions in the underdoped YBaCuO-compound". ФММ (The Physics of Metals and Metallography), v.92, suppl. 1, p.102-105 (2001).
20. Ерёмина Р.М., Гафуров М.Р., Барило С.Н., Krug von Nidda H.A. "О природе сигнала ЭПР с $g = 4.6$ в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ". Сборник трудов конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники (НМММ-18)» (24 -28 июня 2002 г., г. Москва). АЦ-14, с.77-79.
21. M.R.Gafurov, V.A.Ivanshin, I.N.Kurkin, M.P.Rodionova, H.Keller, M.Gutmann, U.Staub. "EPR study of some rare-earth ions (Dy^{3+} , Tb^{3+} , and Nd^{3+}) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ – compound". Journ. Magn. Res. Принято к печати.

Список цитированной литературы

- 1 B.Elshner, A.Loidl, Electron-Spin Resonance on Localized Magnetic Moments in Metals (in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 24, edited by K.A.Gshhneider, Jr and L.Eyring, Elsevier, Amsterdam, 1997), P.220-337.
- 2 P.G.Baranov and A.G.Badalyan, Phase Separation in Cuprate Superconductors: Magnetic Resonance Studies (in Phase Separation in Cuprate Superconductors, edited by E.Sigmund and K.A.Müller, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York), P. 118-133.
- 3 Д. Джонстон, А.Джекобсон, Дж.Ньюсем, Дж.Левандовски, Д.Госорн, Д.Ксай, У.Йелон. Влияние содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на его структуру, магнитные и сверхпроводящие свойства. (В сборнике Высоко-температурные сверхпроводники под ред. Д.Нелсона, М.Уиттенхема, Т.Джорджа, пер. с англ. М., Мир, 1988, 400с.). Глава 14, с.163-181.
- 4 J.Mesot, P.Allenspach, U.Staub, A.Furrer, H.Mutka, R.Osborn, A.Taylor. Neutron-Spectroscopic Studies of the Crystal Field in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6 < X < 7$). Phys.Rev.B v.47, N10 (1993), p.6027-6035.
- 5 Newman D.J. Theory of Lantanide Crystal Field. Adv.Phys. v.20, N84 (1971), p.197-256.
- 6 M. Divis and V. Nekvasil. Semi-Empirical and Ab-Initio Calculations of the Crystal Field Interaction in Rare Earth Cuprates. Journ. of Alloys and Compounds v.323-324 (2001), p.567-571
- 7 R. I. Khasanov, Yu. I. Talanov, Yu. M. Vashakidze, G. B. Teitel'baum. Critical State of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Strip in a Perpendicular Magnetic Field as Revealed by a Scanning ESR Probe. Physica C v.242, N 3-4 (1995), p.333-341 и цитируемая там литература.
- 8 C.Bean. Magnetization of high-field superconductors. Rev. Mod. Phys. vol. 36, N1 (1964), p.31-38.
- 9 И.Н.Куркин, И.Х.Салихов, Л.Л.Седов, М.А.Теплов, Р.Ш.Жданов. Флуктуации локальных магнитных полей на примесных редкоземельных ионах

Er^{3+} и Yb^{3+} в сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$. ЖЭТФ 103, N4 (1993), с.1342-1355.

10. M.Eremin and A.Rigamonti. Spin-freezing mechanism in underdoped superconducting cuprates. Phys.Rev.Lett. 88, N3 (2002), p.037002(4).
- 11 Bar'yakhtar V.G., Morozovsky A.E., Pan V.M., Pasechnik M.V., Vasil'kevich A.A., Ivanitsky P.G., Krotenko V.T., Maistrenko A.N., Slisenko V.I. Phonons Density of States in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Physica C v.162-164 (1989). p.466-467.
12. Sichel Schmidt J., Elschner B., Loidl A., Kochelaev B.I. EPR study of the dynamic spin susceptibility in healthy doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$. Phys.Rev.B. v.51 N14 (1995), p.9199-9207.